

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-053686

(43)Date of publication of application : 22.02.2000

(51)Int.Cl.

C07F 7/18

C09K 3/18

(21)Application number : 10-227881

(71)Applicant : YUSHI SEIHIN KK

(22)Date of filing : 12.08.1998

(72)Inventor : MORIMOTO TAKURO
HORIUCHI MASAYUKI
KANAMORI HIDEO
YAMAGUCHI TOSHIYUKI

(54) FLUOROALKYLALKOXY-SILANE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluoroalkoxysilane comprising an amino nitrogen containing a specific fluorine bond group, readily producible, having excellent stability and durability, capable of providing the surface of a substrate with water repellency, lubricating properties, antifouling properties, antidazzle properties, etc., useful as a surface modifying material.



I

SOLUTION: This compound comprises a nitrogen atom of a compound of formula I [R is a hydrocarbon monofunctional group; R' is H or R; X is an alkoxy; Y is a hydrocarbon bifunctional group or a group of the formula (CH₂)_y-NH-Y' (Y' is a hydrocarbon bifunctional group; (y) is 1-4); (a) is 0-2] in which the nitrogen atom contains at least one group of the formula C_nF_{2n+1}-C_xH_{2x}-O-CH₂-CH(OH)-CH₂ (1≤n<23; (x) is 1 or 2) such as 3-(2-hydroxy-3-perfluorooctylmethoxypropylamino)



II

propyltriethoxysilane. The objective compound is obtained by reacting a compound of formula I with a compound of formula II or a compound of formula III in an alcohol



III

solvent (preferably a solvent forming the alkoxy of the compound of formula I).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-53686

(P2000-53686A)

(43)公開日 平成12年2月22日(2000.2.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 F 7/18		C 0 7 F 7/18	M 4 H 0 2 0
C 0 9 K 3/18	1 0 4	C 0 9 K 3/18	1 0 4 4 H 0 4 9

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平10-227881

(22)出願日 平成10年8月12日(1998.8.12)

(71)出願人 592087061

油脂製品株式会社

大阪府大阪市中央区道修町1丁目5番18号

(72)発明者 森本 琢郎

京都市伏見区桃山町養育5-16

(72)発明者 堀内 真幸

大阪市住吉区庭井2-18-8

(72)発明者 金森 秀夫

兵庫県伊丹市伊丹3-5-19

(72)発明者 山口 俊之

大阪府貝塚市小瀬535-2

(74)代理人 100092222

弁理士 水野 喜夫

最終頁に続く

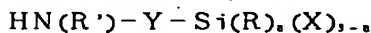
(54)【発明の名称】 フルオロアルキルアルコキシシラン及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 表面改質材などとして有用な新しい構造のパーフルオロ基含有のアルコキシシラン化合物とその効率的、経済的な製造方法を提供する。

【解決手段】 下記の一般式(1)で示されるアミノアルコキシシラン化合物のN原子が、下記の一般式(2)で示される一価の結合基を少なくとも1個有することを特徴とするフルオロアルキルアルコキシシラン化合物。

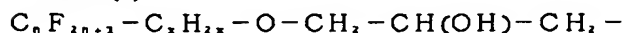
<一般式(1)>



..... (1)

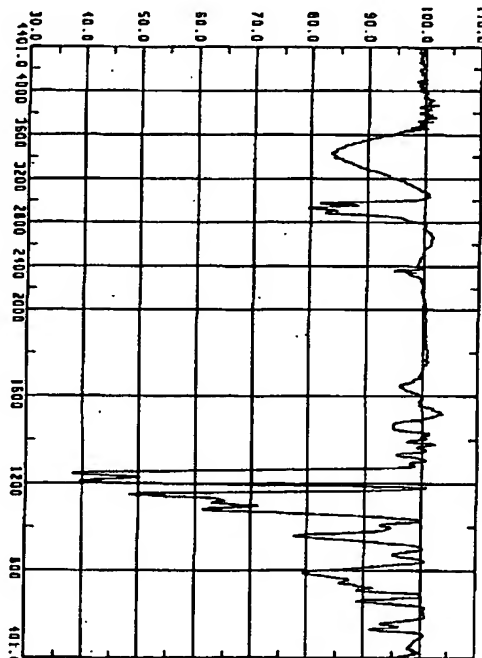
(式中、R'は水素又は1価の炭化水素基、Rは1価の炭化水素基、Xはアルコキシ基、Yは2価の炭化水素基又は $-(\text{CH}_2)_y-\text{NH}-\text{Y}'$ 、Y'は2価の炭化水素基、yは1~4の整数、aは0~2の整数を示す。)

<一般式(2)>



..... (2)

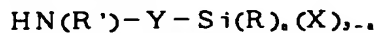
(式中、nは $1 \leq n < 23$ の整数、xは1又は2の整数を示す。)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(1)で示されるアミノアルコキシシラン化合物のN原子が、下記の一般式(2)で示 *

<一般式(1)>



(式中、R' は水素又は1価の炭化水素基、Rは1価の炭化水素基、Xはアルコキシ基、Yは2価の炭化水素基※

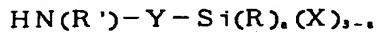
<一般式(2)>



(式中、nは $1 \leq n < 23$ の整数、xは1又は2の整数を示す。)

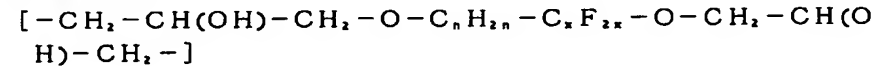
【請求項2】 下記の一般式(1)で示されるアミノアルコキシシラン化合物の2分子が、それぞれのN原子を介★

<一般式(1)>



(式中、R' は水素又は1価の炭化水素基、Rは1価の炭化水素基、Xはアルコキシ基、Yは2価の炭化水素基☆

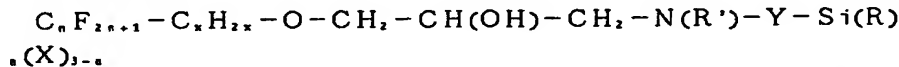
<一般式(3)>



(式中、nは $1 \leq n < 23$ の整数、xは1又は2の整数を示す。)

【請求項3】 フルオロアルキルアルコキシシラン化合物◆

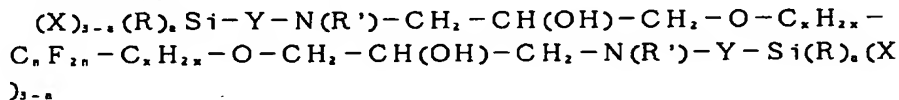
<一般式(4)>



【請求項4】 フルオロアルキルアルコキシシラン化合物◆

物が、下記の一般式(5)で示される請求項2に記載のフ *30

<一般式(5)>

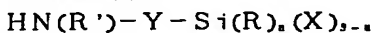


【請求項5】 アルコール溶媒中で、下記の一般式(1)

で示されるアミノアルコキシシランと、下記の一般式

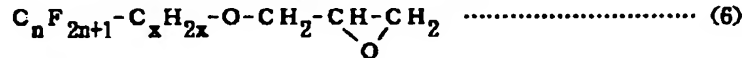
(6)で示されるフルオロアルキル基含有のエポキシ化合 ※

<一般式(1)>



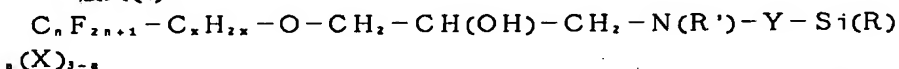
(式中、R' は水素又は1価の炭化水素基、Rは1価の炭化水素基、Xはアルコキシ基、Yは2価の炭化水素基

又は $-(\text{CH}_2)_y - \text{NH} - \text{Y}'$ 、Y'は2価の炭化水素基、★



(式中、nは $1 \leq n < 23$ の整数、xは1又は2の整数☆ ☆を示す。)

<一般式(4)>



*される一価の結合基を少なくとも1個有することを特徴とするフルオロアルキルアルコキシシラン化合物。

..... (1)

※又は $-(\text{CH}_2)_y - \text{NH} - \text{Y}'$ 、Y'は2価の炭化水素基、yは1~4の整数、aは0~2の整数を示す。)

10★して下記の一般式(3)で示される二価の結合基と結合したことを特徴とするフルオロアルキルアルコキシシラン化合物。

..... (1)

☆又は $-(\text{CH}_2)_y - \text{NH} - \text{Y}'$ 、Y'は2価の炭化水素基、yは1~4の整数、aは0~2の整数を示す。)

..... (3)

◆物が、下記の一般式(4)で示される請求項1に記載のフルオロアルキルアルコキシシラン化合物。

..... (4)

*フルオロアルキルアルコキシシラン化合物。

..... (5)

※物とを反応させることにより、下記の一般式(4)で示されるフルオロアルキルアルコキシシラン化合物を製造する方法。

..... (1)

★yは1~4の整数、aは0~2の整数を示す。)

<一般式(6)>

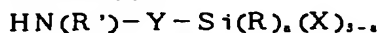
【化1】

..... (6)

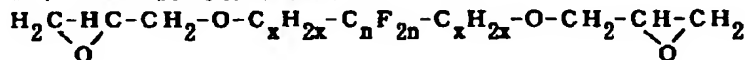
..... (4)

【請求項6】 アルコール溶媒中で、下記の一般式(1)で示されるアミノアルコキシシランと、下記の一般式(7)で示されるフルオロアルキル基含有のジエポキシ化 *

<一般式(1)>



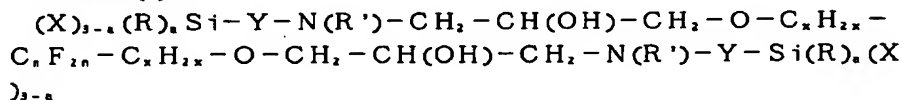
(式中、R' は水素又は1価の炭化水素基、Rは1価の炭化水素基、Xはアルコキシ基、Yは2価の炭化水素基又は $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{NH}-\text{Y}'$ 、Y'は2価の炭化水素基、※



..... (7)

(式中、nは $1 \leq n < 23$ の整数、xは1又は2の整数★ ★を示す。)

<一般式(5)>



..... (5)

【請求項7】 アルコール溶媒のアルコール成分が、一般式(1)で示されるアミノアルコキシシラン化合物のアルコキシ基を形成するものと同じものである請求項5または6に記載のフルオロアルキルアルコキシシラン化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

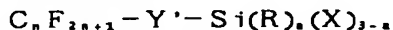
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なフルオロアルキルアルコキシシラン化合物に関する。更に詳しくは、本発明は、安定性、耐久性に優れ、かつ基材表面に撥水性、表面潤滑性、防眩性などの特性を付与することができる新規なフルオロアルキルアルコキシシラン化合物とその経済的な製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、固体表面特性や機能の改質技術として、パーフルオロアルカンの利用が種々提案されている。前記パーフルオロアルカンの利用に関しては、古くからテトラフルオロエチレンを中心とした所謂、フッ素樹脂(通称テフロン)による加工(樹脂加工)が知られ☆

<一般式(8)>



(式中、n、a、R、Xは前出と同じである。また、Y'は2価の炭化水素基を示す。)

【0006】しかしながら、前記一般式(8)で示されるパーフルオロアルコキシシランは、例えば、ガラス面での密着性が不十分であり、かつ、単独では撥水性が乏しいため、アルコキシシラン、アミノシランを併用したり、あるいはテトラエチルシリケートなどでの前処理が必要である。

【0007】他方、パーフルオロアルカン化合物にアルコキシシランを導入して新しいパーフルオロ基含有のケイ素化合物を製造する方法も種々提案されている。しか

* 化合物とを反応させることにより、下記の一般式(5)で示されるフルオロアルキルアルコキシシラン化合物を製造する方法。

..... (1)

※ yは1~4の整数、aは0~2の整数を示す。)

<一般式(7)>

【化2】

☆ている。

20 【0003】一方、基材表面の撥水性、防汚性を改良するためにパーフルオロアルカン類を直接利用する試みが行なわれており、例えば、パーフルオロアルカンまたはこれらのアルコール誘導体の溶液を基材表面に噴霧、塗布する方法が採用されている。しかしながら、前記パーフルオロアルカン類を直接利用する方式は、例えば、衣類等の一時的な撥水には有効ではあるもののクリーニング等により除去されてしまうため、安定的、永続的な効果を得ることが困難である。

30 【0004】このような背景の中で、撥水性効果を持続させるパーマネント処理法として、パーフルオロアルコキシシラン、例えば、下記の一般式(8)で示されるパーフルオロアルコキシシランを用いた撥水剤組成物が提案されている(特開平8-218060号、同9-13017号、同9-169779号、同9-176622号参照)。

【0005】

..... (8)

40 しながら、新しい構造の有機ケイ素化合物を提供する場合、分子鎖中に $[-\text{Si}-\text{C}-]$ 結合として導入することが重要な課題である。これは、 $[-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-]$ 結合をもつ有機ケイ素化合物においては、一般に $(-\text{Si}-)$ 、 $(-\text{O}-\text{C}-)$ の結合間で加水分解が生じやすいためであり、この種の結合は主構造から排除されるべきである。因みに、 $[-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-]$ 結合を有するアルコキシシラン等は、加水分解性縮合反応基(活性点)として利用されている。

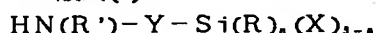
50 【0008】有機基とケイ素化合物を反応させて有機ケイ素化合物を製造する方法において、 $[-\text{Si}-\text{Z}]$ 結

合部(但し、Zは水素またはハロゲン原子を示す。)の
 $[-Z]$ 部分を有機基と置換反応させる方法が採用され
 る。この場合、 $[-Si-Z]$ 結合部は、一般に不均化
 (disproportionation)または再分配反応(redistribu
 tion reaction)といわれる反応により無秩序な平衡混
 合物を作りやすいことがAnderson等によって報
 告されており、有機ケイ素化合物の反応性の特徴となっ
 ている(熊田 誠他編、「有機化合物」、棋書店発行、
 発行日 1959年10月30日)。

【0009】前記無秩序な平衡混合物とは、例えば、フ
 ルオロアルキルトリクロシランと1価の飽和アルコール
 との反応によりアルコキシシランを製造する場合、平
 衡反応により $-SiCl_3$ 、 $-SiCl_2(X)$ 、 $-SiCl(X)_2$ 、 $-Si(X)_3$ の生成割合は、反応条件、前記フルオ
 ロアルキルトリクロシランと飽和アルコールの使用割合
 などで異なるが、その使用割合が1:3(モル比)のと
 き、近似的に(1/3/3/1)に収束しやすい。この
 ため、この種の反応においては、脱ハロゲン化が重要な
 課題であり、多量の不活性ガスにより脱ハロゲン化を行
 なったり、特殊な技術を採用しなければならない(特開
 平9-169779号参照)。

【0010】従って、前記した反応により所望の生成物
 を得ようとするには、蒸留等で厳密に分離しなければなら
 ず、単一成分のものを得ることが極めて困難である。
 このため、当業界において、単一成分のアルコキシシラ
 ンの有機ケイ素化合物が得られる製造技術が強く望まれ*

<一般式(1)>



(式中、R'は水素又は1価の炭化水素基、Rは1価の
 炭化水素基、Xはアルコキシ基、Yは2価の炭化水素基※30

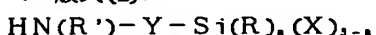
<一般式(2)>



(式中、nは $1 \leq n < 23$ の整数、xは1又は2の整数
 を示す。)

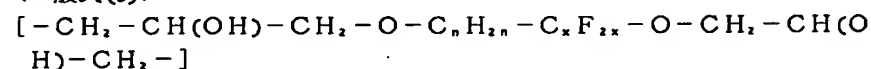
【0015】また、本発明の第二の発明は、下記の一般
 式(1)で示されるアミノアルコキシシラン化合物の2分★

<一般式(1)>



(式中、R'は水素又は1価の炭化水素基、Rは1価の
 炭化水素基、Xはアルコキシ基、Yは2価の炭化水素基☆40

<一般式(3)>



(式中、nは $1 \leq n < 23$ の整数、xは1又は2の整数
 を示す。)

【0016】本発明の前記第一及び第二の発明において
 規定されるフルオロアルキルアルコキシシラン化合物 ◆

<一般式(4)>



＊ている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記した従
 来技術の限界に鑑み、有機ケイ素化合物、特に新しい構
 造のフルオロアルキルアルコキシシラン化合物及び前記
 化合物の効率的、経済的な製造方法を提供しようとする
 ものである。

【0012】特に、本発明は、各種基材の表面に対して
 親和性を有するとともに、強固に結合する特性を有し、
 かつ、基材表面に対して優れた撥水性、表面潤滑性、防
 眩性などの表面特性を付与することができる新規な有機
 ケイ素化合物、具体的には新規な構造のパーフルオロア
 ルキル基含有のパーフルオロアルキルアルコキシシラン
 化合物を提供しようとするものである。

【0013】更にまた、本発明は、前記新しい構造のパー
 フルオロアルキルアルコキシシラン化合物を従来の製
 造技術が遭遇していた不均化や再分配反応を回避して効
 率的、経済的に製造する方法を提供しようとするもので
 ある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本
 発明の第一の発明は、下記の一般式(1)で示されるアミ
 ノアルコキシシラン化合物のN原子が、下記の一般式
 (2)で示される1価の結合基を少なくとも1個有するこ
 とを特徴とするフルオロアルキルアルコキシシラン化
 合物に関する。

..... (1)

※又は $-(CH_2)_y-NH-Y'$ 、Y'は2価の炭化水素基、
 yは1~4の整数、aは0~2の整数を示す。)

..... (2)

★子が、それぞれのN原子を介して下記の一般式(3)で示
 される二価の結合基と結合したことを特徴とするフルオ
 ロアルキルアルコキシシラン化合物に関する。

..... (1)

☆又は $-(CH_2)_y-NH-Y'$ 、Y'は2価の炭化水素
 基、yは1~4の整数、aは0~2の整数を示す。)

..... (3)

◆は、更に具体化すると、次の一般式(4)~(5)で示される
 ものである。

【0017】

7
 $(X)_{1-n}$

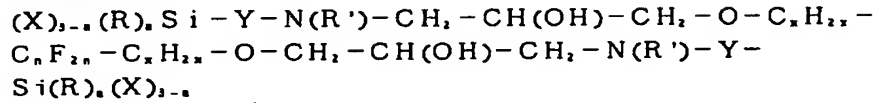
..... (4)

(式中、R'、R、X、Y、aは、前出と同じである。)

*【0018】

*

<一般式(5)>



..... (5)

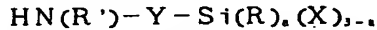
(式中、R'、R、X、Y、n、x、aは、前出と同じである。)

【0019】また、本発明は前記第一～第二の発明に係るフルオロアルキルアルコキシシラン化合物の製造方法に関する。即ち、(i)本発明の第三の発明は、前記一般式(4)で示されるフルオロアルキルアルコキシシラン化合物の製造方法に関する。また、(ii)本発明の第四の発明

10※明は、前記一般式(5)で示されるフルオロアルキルアルコキシシラン化合物の製造方法に関する。

【0020】(i)前記一般式(4)で示されるフルオロアルキルアルコキシシラン化合物の製造方法に関する本発明の第三の発明を概説すれば、アルコール溶媒中で、下記一般式(1)で示されるアミノアルコキシシランと、

<一般式(1)>



..... (1)

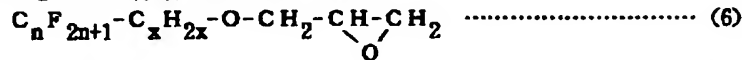
(式中、R'、R、X、Y、aは、前出と同じである。)

★る。

20【0021】

下記一般式(6)で示されるフルオロアルキル基含有のエポキシ化合物を反応させることを特徴とするもので★

【化3】



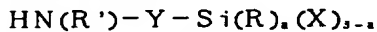
..... (6)

(式中、nとxは、前出と同じである。)

【0022】(ii)前記一般式(5)で示されるフルオロアルキルアルコキシシラン化合物の製造方法に関する本発明

☆明の第四の発明を概説すれば、アルコール溶媒中で、下記一般式(1)で示されるアミノアルコキシシランと、

<一般式(1)>



..... (1)

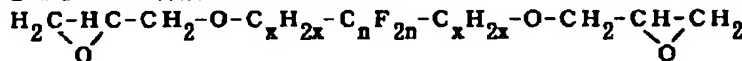
(式中、R'、R、X、Y、aは、前出と同じである。)

30◆ある。

【0023】

下記一般式(7)で示されるフルオロアルキル基含有のジエポキシ化合物を反応させることを特徴とするもので◆

【化4】



..... (7)

(式中、nとxは、前出と同じである。)

【0024】以下、本発明の技術的構成及び実施態様について詳しく説明する。

【0025】本発明において、前記一般式(2)及び(4)における $[C_nF_{2n+1}-C_xH_{2x}-O-]$ の部分は、パーフルオロアルコール、 $C_nF_{2n+1}-C_xH_{2x}-OH$ により与えることができる。前記パーフルオロアルコールとして、現在、nが $1 \leq n < 23$ のものを入手することが可能である。

【0026】本発明において、前記パーフルオロアルコールのn値は、n値が大きくなると基材表面に対し側鎖のパーフルオロアルキル基が重なり合い、主鎖に導入したときと同じような性質を示すため、潤滑性は期待でき

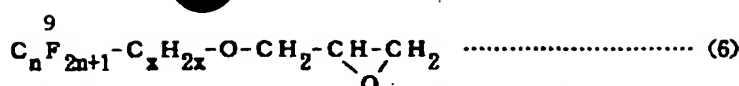
るものの溶剤の選択が困難となる。このため、本発明において、n値は $1 \leq n < 17$ 程度が好ましい。

40【0027】本発明において、前記一般式(2)及び(4)における $[C_nF_{2n+1}-C_xH_{2x}-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-]$ の部分は、前記パーフルオロアルコール($C_nF_{2n+1}-C_xH_{2x}-OH$)とエピクロルヒドリンを反応させて調製した下記一般式(6)で示されるフルオロアルキル基含有のエポキシ化合物、即ちパーフルオロアルカノールグリシジルエーテルにより与えることができる。

【0028】

【化5】

50



(式中、nとxは、前出と同じである。)

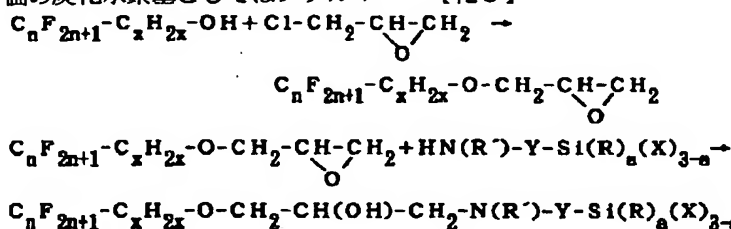
【0029】本発明は、前記一般式(6)で示されるフルオロアルキル基含有のエポキシ化合物（パーフルオロアルカノールグリシジルエーテル）と前記一般式(1)で示されるアミノアルコキシシラン化合物の反応性に注目するものである。本発明において、前記一般式(1)で示されるアミノアルコキシシランは、入手が容易であり、かつパーフルオロアルカノールグリシジルエーテルとの反応性に優れている。前記一般式(1)で示されるアミノアルコキシシランにおいて、(R')は、水素または1価の炭化水素を示し、前記1価の炭化水素基としてはメチル*

*基、エチル基、プロピル基などの低級アルキル基が例示される。

【0030】前記一般式(6)で示されるパーフルオロアルカノールグリシジルエーテルの製造反応と一般式(1)で示されるアミノアルコキシシランとの反応は下式で示すことができる。なお、前記反応により合成される化合物は、本発明の一般式(4)で示されるフルオロアルキルアルコキシシラン化合物であることはいうまでもないことである。

【0031】

【化6】



【0032】本発明において、前記(化6)で示されるパーフルオロアルカノールグリシジルエーテルとアミノアルコキシシランとの反応は、アルコール溶媒中、室温下で極めてスムーズに（容易に）進行するという利点を有する。本発明において、前記した反応については詳しくは後述するが、使用する反応溶媒の沸点以下に加温して前記反応を行なってもよいものである。

【0033】本発明の第一の特徴点は、前記したことから明らかのように、前記一般式(1)で示されるアミノアルコキシシラン化合物において、そのN原子が前記一般式(2)で示される一価の結合基を側鎖として少なくとも1個有するフルオロアルキルアルコキシシラン化合物からなる新規物質にある。また、本発明の第二の特徴点は、前記第一の特徴点から容易に類推できることであるが、分子鎖中に前記一般式(2)と類似した前記一般式(3)で示される二価の結合基を有するフルオロアルキルアルコキシシランから成る新規物質にある。

【0034】以下、本発明の前記一般式(1)で示されるアミノアルコキシシラン化合物のN原子が一般式(2)で示される一価の結合基を有する一般式(4)で示されるフ

※ルオロアルキルアルコキシシラン化合物について詳しく説明する。なお、本発明のその他の新規化合物の製造や特性は、以下に説明する一般式(4)で示される新規化合物との関連において容易に理解され得るものである。

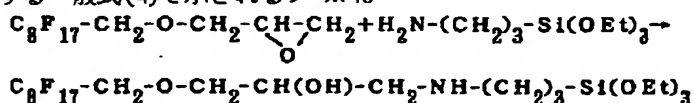
【0035】本発明の前記一般式(4)で表わされる化合物のうち、代表的な例として、3-アミノプロピルアルコキシシランとパーフルオロアルカノールグリシジエーテルとの反応によって合成される新しい構造のフルオロアルキルアルコキシシラン化合物について詳しく説明する。

【0036】本発明者は、

(i).一般式(1)で表わされるアミノアルコキシシランとして、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ を選択し、かつ、
(ii).一般式(6)で表わされるパーフルオロアルカノールグリシジルエーテルとして、 $n=8$ 、 $x=1$ のものを選択して、次式の反応を行なった。

【0037】

【化7】



【0038】前記反応式(化7)において、

(i).アミノプロピルトリエトキシシランのアミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）は、活性水素を2個有しているため、一般の有機反応においては、グリシジル基を2モル消費すると考えられるが、

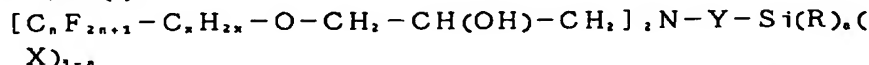
(ii).実際の反応においては、第1級アミンの1個の活

性水素が優先的に反応すること、従って、アミノシラン1分子に対しグリシジル基の1分子が選択的に付加することが観察された。前記した反応プロセスは、アミノアルコキシシランとパーフルオロアルカノールグリシジエーテル（以下、PFAGと略記する。）との当モル反応において、反応生成物のTLC（薄層クロマト）を解

析したとき、未反応のアミノアルコキシシランが検出されないことから証明された。

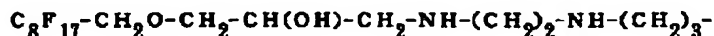
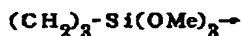
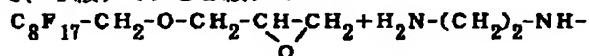
【0039】しかしながら、本発明において、前記反応を過剰のPFA Gの存在下、特にnが4以下のPFA Gを過剰に用いて行なうとき、1級アミンの2個の水素と反応したり、あるいはアミノアルコキシシランがジアミノシラン(2級アミン)である場合、1級アミンが消費されたあと2級アミンとPFA Gが反応することが認められた。このことは、PFA Gが1モルのアミノアルコ

<一般式(9)>



【0041】本発明において、前記反応式(化7)の反応プロセスの観察から得られた知見は、使用するアミノアルコキシシランの種類を特定する上で有用である。即ち、前記したことから明らかなように、本発明は、アミノアルコキシシランとして、1級アミンだけでなく1級アミンと2級アミンが混在するものも使用することができる。

【0042】本発明において、1級アミンと2級アミン※



【0044】本発明において、前記PFA Gとアミノアルコキシシランの反応は、アルコール溶媒中、室温またはアルコールの沸点下において、特別の触媒を用いなくとも進行する。

【0045】本発明の前記PFA Gとアミノアルコキシシランの反応において、反応雰囲気下としては窒素置換下が適しており、また使用するアルコール(反応媒体)も脱水アルコールが好ましい。

【0046】本発明において、反応媒体として使用するアルコールとしては、アミノアルコキシシランのアルコキシ基と同種のアルコキシ基を有するアルコールを10%以上、好ましくは20%以上用いることが有利である。この場合、反応中、アルコキシ基の加水分解による縮合反応を抑制することができる。

【0047】一方、本発明は、本発明の新規化合物の使用目的との関連において、意図的に加水分解物のオリゴマー(ダイマー、トリマーなど)を利用する場合、少量の水を添加し、アルコキシシランのアルコキシの一部を縮合させることによりオリゴマーを得ることができる。この場合、反応媒体としてトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン等所望の溶媒を50%以下の割合★

<一般式(10)>

* キシシランに対し、1モルまたは2モル、更にはそれ以上が付加するかどうかは、使用するアミノアルコキシシランの構造やPFA Gの立体障害に起因するものと考えられる。

【0040】本発明において、1モルのアミノアルコキシシランに対し、2モルのPFA Gが付加した化合物としては、例えば、下記的一般式(9)で示されるものがある。

..... (9)

※が混在するアミノアルコキシシラン、より具体的には、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2Si(OMe)_3$ などを使用した場合(Meはメチル基を示す。)、まずPFA Gは下記の(化8)に示されるように分子末端の1級アミンに優先して反応することが確認された。

【0043】

20 【化8】

★合で使用するすることができる。

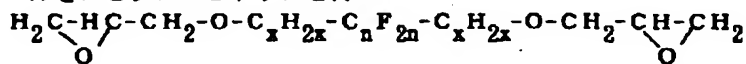
30 【0048】次に、本発明の前記一般式(3)で示される二価の結合基を有する一般式(5)で示されるフルオロアルキルアルコキシシラン化合物について説明する。本発明は、前記したように一般式(2)で示される一価の結合基を有する一般式(4)または一般式(9)で示される側鎖に新規構造のパーフルオロアルキル基を導入した化合物に限定されず、主鎖にこれらに類した基を導入した化合物にも関係するものである。

40 【0049】本発明の前記一般式(5)で示されるフルオロアルキルアルコキシシラン化合物は、その出発物質のパーフルオロアルコールの調製が容易であるため、容易に製造することができる。例えば、出発物質のパーフルオロアルコールは、脂肪族メチルエステルなどの脂肪族アルキルエステルをフッ素化し、加水分解、還元することにより容易に調製することができる。更にまた、脂肪族ジメチルエステルなどの脂肪族ジエステルをフッ素化し、加水分解、還元することにより、下記の一般式(10)で示されるパーフルオロアルカンジオールが得られる。



本発明において、前記一般式(5)で示されるフルオロアルキルアルコキシシラン化合物は、前記パーフルオロアルカノール及びパーフルオロアルカンジオールの1種または2種以上を使用して調製することができる。

【0050】次に、例えば前記一般式(10)で示されるパーフルオロアルカンジオールをエピクロルヒドリンを付*

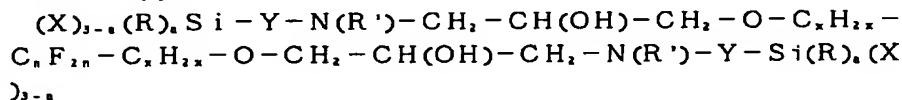


..... (7)

(式中、nとxは、前出と同じである。)

【0052】更に、前記一般式(7)で示されるフルオロアルキル基含有ジエポキシ化合物と、前記一般式(1)で示されるアミノアルコキシシラン(アミノシラン)を反※

<一般式(5)>



【0053】本発明において、前記一般式(5)で示される主鎖の中にパーフルオロアルキレン鎖を導入したフルオロアルキルアルコキシシラン化合物は、前記一般式(4)で示される側鎖に導入したものと同様に有用なものである。なお、主鎖の中にパーフルオロアルキレン鎖を導入したもののにおいて、これを例えば撥水剤として使用する場合、n値が大きくなると耐久性、撥水性能が低下する傾向にある。このため、n値を低めに設定すること、例えば、4以下に設定することが好ましい。なお、本発明において、前記新規化合物の所望の用途、例えば、撥水剤としての用途において、

(i).前記一般式(4)で示されるパーフルオロアルキル基を側鎖に入れたもの、及び、
(ii).前記一般式(5)で示されるパーフルオロアルキレン鎖を主鎖に導入したもの、
を単独もしくは併用して使用することができる。

【0054】以下、本発明の前記一般式(4)~(5)または一般式(9)で示されるフルオロアルキルアルコキシシラン化合物の製造に適用される出発物質である

(i).一般式(1)で示されるアミノアルコキシシラン、及び、

(ii).一般式(6)で示されるパーフルオロアルカノールグリシジルエーテル(PFAG)、
について、更に詳しく説明する。

【0055】(i).一般式(1)で示されるアミノアルコキシシラン：本発明において使用される前記一般式(1)で示されるアミノアルコキシシランとして、以下のものを例示することができる。

*加させることにより、下記に示すように前記一般式(7)で示されるフルオロアルキル基含有のジエポキシ化合物を調製することができる。

【0051】<一般式(7)>

【化9】

※応させることにより、容易に前記一般式(5)で示される主鎖の中にパーフルオロアルキレン鎖を導入した新しい構造のフルオロアルキルアルコキシシラン化合物を調製することができる。

..... (5)

(1).3-アミノプロビルトリメトキシシラン

(2).3-アミノプロビルトリエトキシシラン

(3).3-アミノプロビルメチルジメトキシシラン

(4).3-アミノプロビルメチルジエトキシシラン

(5). $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})-(\text{CH}_2)_2-$
 $-\text{Si}(\text{OMe})_3$

3-[N-アリル-N(アミノエチル)]アミノプロビルトリメトキシシラン

(6). $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-(\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$

P[N(2-アミノエチル)アミノメチル]フェネチルトリメトキシシラン

(7). $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{Me})(\text{OMe})_2$

N(2-アミノエチル)-3-アミノプロビルメチルジメトキシシラン

(8). $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OMe})_3$

N(2-アミノエチル)-3-アミノプロビルトリメトキシシラン

40 【0056】(ii).一般式(6)で示されるパーフルオロアルカノールグリシジルエーテル(PFAG)：本発明において使用される前記一般式(6)で示されるPFAGとして、下記の(化10)で示されるものを例示することができる。なお、下記の(化10)において、n値は、 $1 \leq n < 23$ 、好ましくは1~17の整数である。

【0057】

【化10】

1) を50 gのエチルアルコール(試薬、純度99.5 50

【0068】前記反応により、反応溶液は、 $\text{CF}_3-(\text{C}$

*₂), $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-$
 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$ の 30% 溶液として得られた。

【0071】（実施例3）実施例1において、エチルアルコールの全量をトルエン（試薬）50gとし、2時間室温で反応後還流下で1時間熟成した以外は、同法で行なった。室温まで冷却、一夜放置したものは、2層に分離し、下層は透明ではあったがやや粘調な溶液であつ

た。上層及び下層ともTLC分析でPFAG-1C-8
10 及びTSL8331のスポットは認められず、FTIR
も実施例1とはほぼ同じであった。このことから、本実施
例の反応はPFAG-1C-8とTSL8331の1分
子反応として進行するが、TSL8331のエトキシ基
が加水分解して部分縮合したものである。下層の粘調溶
液の成分は分子内に下記の(化12)で示される構造を
有するものである。

【0072】

【化12】

$$\begin{array}{c} \text{CF}_3-(\text{CF}_2)_7-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-\text{(OEt)} \\ | \\ \text{O} \\ \text{CF}_3-(\text{CF}_2)_7-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{OH})-\text{NH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-\text{(OEt)} \end{array}$$
$$\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_7-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{OH})-\text{NH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OEt})_3$$

れによりPFAG-1c-8とTSL-8340の一分子反応が確認された。

【0070】前記反応により反応溶液は、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n$

※1)、TSL8331を8.84g(40mmol)、エチルアルコールを76gに変更した以外は、同法で行なった。

【0074】

【化 13】

$$\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{HC}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_7-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2$$

-1C-8を2.0, 2.4 g (4.0 mmol) 用いた以外は、同法で行なった。室温で2時間反応させた後、反応液の一部を採取した。反応生成物のTLC分析において、PFAG-1C-8のスポットは検出されたが、TSL8331はほとんどが消失しており、またFTIR分析でも1593 cm⁻¹の吸収がほとんど消失していた。なお、40℃で1時間熱成することにより、1593 cm⁻¹の吸収及びTSL8331のスポットは消失したが、PFAG-1C-8のスポットが極くわずかに認められたので、PFAG-1C-8は1級アミンに優先して反応していたことが判る。

【0079】（実施例7）実施例1において、PFAG-1C-8を下記の（化14）に示されるパーフルオロ1, 1, 2, 2テトラヒドロデカノールグリシジエーテル（出願人社製、純度99.9%、PFAG-2C-8）を15.6g（30mmol）に変更した以外は、同法で行なった。

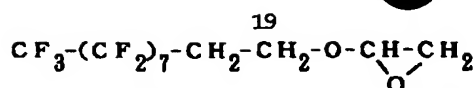
【 0 0 8 0 】

【化14】

得た。このものは、実施例4と同様にTLC分析、FTIRにおいて2PFAG-1C-7、及びTSL-34

0の存在が認められず、かつNH₂基も消失していた。

【0078】（実施例6）実施例1において、P F A G 50



【0081】反応生成物は、無色透明の低粘度の溶液であった反応生成物において、TLCでPFAG-2C-8及びTSL-8331のスポットは認められず、FTIRで 1693 cm^{-1} の吸収も消失していた。反応生成物は、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ を30 *

*%含むエタノール溶液であった。

【0082】(実施例8~14)下記の表1に示される種々のアミノアルコキシシラン(製品名は、東芝シリコン社製のものである。)及びPFAG(製品名は出願人社製のものである。)を用いて実施例1と同法で行なった。

【0083】

【表1】

アミノアルコキシシラン	
TSL8201 (製品番号)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OMe})_3$ 3[N-アリル-N(2-アミノエチル)]アミノプロピルトリメトキシシラン
TSL8205	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$ P[(2-アミノエチル)アミノメチル]フェニルトリメトキシシラン
TSL8345	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{Me})(\text{OMe})_2$ N(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン
PFAG	
PFAG-1C-4 (n=4, x=1)	$\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_3-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2$
PFAG-1C-17 (n=17, x=1)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{16}-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2$
PFAG-2C-10 (n=10, x=2)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2$
2PFAG-2C-4 (n=4, x=2)	$\text{H}_2\text{C}-\text{HC}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_4-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2$

【0084】結果を、下記の表2に示す。なお、表中の注釈は次の通りである。

- (1).MeOH:メチルアルコール
(2).EtOH:エチルアルコール
(3).TLC「0」:モノマーのスポットなし

※(4).FTIR「0」: 1600 cm^{-1} の吸収消失

(5).反応温度:実施例1と同法

(6).アルコールの使用量:原料の4倍使用

30 【0085】

※ 【表2】

実施例	アミノシランの種類	PFAGの種類	アミノシラン/PFAG (モル比)	溶 剤 MeOH/ EtOH	結 果	
					TLC	FTIR
8	TSL8331	PFAG-1C-4	1/1	EtOH 100%	0	0
9	"	PFAG-1C-17	1/1	"	0	0
10	TSL8201	PFAG-1C-8	1/1	4/6	0	0
11	TSL8205	PFAG-1C-8	1/1	5/5	0	0
12	TSL8345	PFAG-1C-8	1/1	5/5	0	0
13	TSL8331	2PFAG-2C-4	2/1	EtOH 100%	0	0
14	TSL8331	PFAG-2C-10	1/1	"	0	0

【0086】実施例15(応用例)

(1).実施例1の反応液をアクリルシリコン樹脂(鐘淵化学工業社製カネカゼムラックyc5920、濃度50%)に対し3%、硬化剤BT120Sを10%添加、軟鋼板に30 μm の厚みで作成した塗膜は、添加しないものよりも格段に汚染性が優れていた。なお、前記汚染性の評価は、屋外に6ヶ月放置のもので行なった。

(2).実施例8の反応液を東芝シリコン社製屋根用防水

剤(トスコート55、2液型)に5%添加したものも防汚性に優れていた。

(3).実施例1~14の反応生成物は、ポリジメチルシロキサンジオール $\text{HO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_n-\text{SiOH}$ の400~20000cpと良く相溶し、ジブチル錫ジラウレートにより硬化した。

なお、ポリジメチルシロキサンジオールに対する使用量は1~10%であり、他のアルコキシシランの併用も可

能であった。

【0087】

【発明の効果】本発明により、以下の種々の利点を楽しむことができる。

1. 本発明の出発原料であるパーフルオロ基含有のエポキシ化合物(PFAG)は製法が簡単で高純度のものを入手することが可能である。

2. 本発明の新規構造のパーフルオロ基含有のアルコキシシラン化合物は、脂肪族アルコール系化合物を合成時の溶媒として使用することができるため、環境付加の小さいものである。

3. 本発明の新規構造のパーフルオロ基含有のアルコキシシランは、製法が簡単で安定性に優れている。

4. 本発明の新規構造のパーフルオロ基含有のアルコキシシラン化合物は、安定性、耐久性に優れ、かつ各種の基材表面に撥水性、表面潤滑性、防汚性、防眩性などの*

* 特性を付与することができるため、これら表面改質材としての用途に有用なものである。

5. 本発明の新規構造のパーフルオロ基含有のアルコキシシラン化合物は、活性水素を有するシリコン化合物との反応性に優れており、改質効果を有している。

6. 本発明の新規構造のパーフルオロ基含有のアルコキシシラン化合物は、主鎖及び側鎖にパーフルオロ基を導入したフッ素樹脂組成物の開発を可能とし、産業利用性の高いものである。

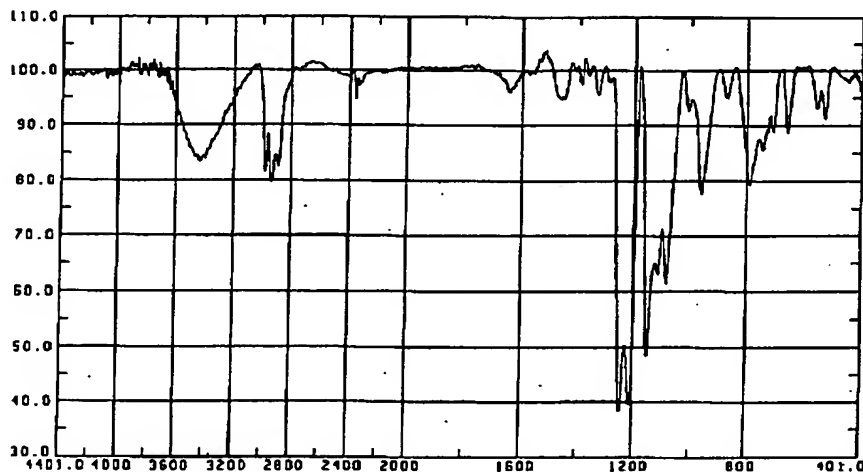
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1の反応生成物のFTIR図である。

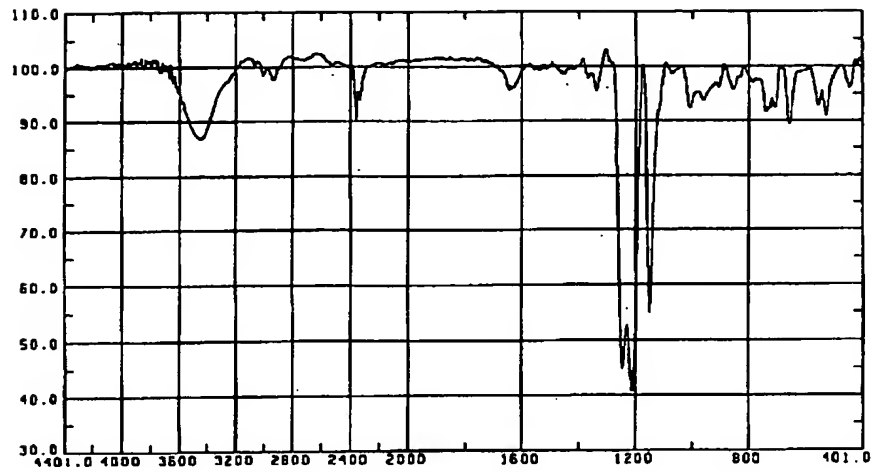
【図2】 実施例1の出発物質(モノエポキシ化合物)のFTIR図である。

【図3】 実施例1の出発物質(アミノアルコキシシラン化合物)のFTIR図である。

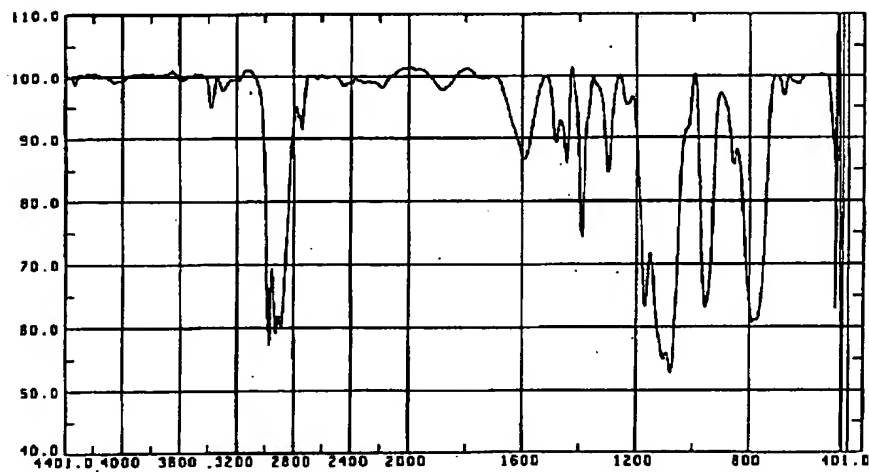
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4H020 BA34 BA36
4H049 VN01 VP01 VP02 VQ35 VQ77
VR20 VR40 VS35 VT40 VT41
VT42 VT43 VU26 VU28 VU29
VV05 VW02 VW33